

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号
特表2001-522301
(P2001-522301A)

(43) 公表日 平成13年11月13日 (2001.11.13)

(51) Int.Cl.⁷
B 0 1 J 20/24

識別記号

F I
B 0 1 J 20/24

特許庁 (参考)
B

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 17 頁)

(21) 出願番号 特願平10-546522
(86) (22) 出願日 平成10年3月27日 (1998.3.27)
(85) 翻訳文提出日 平成11年10月27日 (1999.10.27)
(86) 国際出願番号 PCT/EP 98/01827
(87) 国際公開番号 WO 98/48933
(87) 国際公開日 平成10年11月5日 (1998.11.5)
(31) 優先権主張番号 19718452.9
(32) 優先日 平成9年4月30日 (1997.4.30)
(33) 優先権主張国 ドイツ (DE)
(81) 指定国 EP (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), CA, HU, JP, US

(71) 出願人 フラウンホーファー・ゲゼルシャフト ツ
ル フェルデルング デル アンゲヴァン
テン フォルシュング エー ファウ
ドイツ連邦共和国 ミュンヘン レオンロ
ートシュトラッセ 54
(72) 発明者 マンフレート キューン
ドイツ連邦共和国 クリフトル プリュウ
ダー グリム ヴェーク 2
(72) 発明者 ヨーゼフ ヴィスラー
ドイツ連邦共和国 パート ナウハイム
ガルテンフェルトシュトラッセ 28
(74) 代理人 弁理士 矢野 敏雄 (外3名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 金属イオン用バイオ吸着剤およびその製法

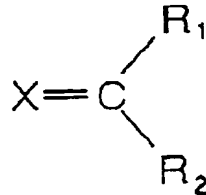
(57) 【要約】

本発明は、生物学的天然物質を基礎とする金属イオン用
バイオ吸着剤に関し、この際このバイオ吸着剤は水性系
中および/または有機溶剤中に不溶性の粒子からなり、
この粒子は窒素含量が0.1~20%、リン含量が0.1
~20%および硫黄含量が0.1~8%であるように、
変性されている。

BEST AVAILABLE COPY

【特許請求の範囲】

1. 生物学的天然物質を基礎とする金属イオン用バイオ吸着剤が、穀物製粉残分からの水性系中および／または有機溶剤中に不溶性の粒子からなり、この粒子が一般式 I



[式中、

XはO、SまたはNH；

R₁はNH₂、NH-NH₂；および

R₂はNH₂、NH-NH₂、NH-CO-NH₂、N(CH₃)-CH₂-COOH、NH-(CH₂)₃-CH(NH₂)-COOHを表す]の化合物および酸での処理により、窒素含量が0.1～20%の範囲、リン含量が0.1～20%の範囲および硫黄含量が0.1～8%の範囲であるように、変性されていることを特徴とする、生物学的天然物質を基礎とする金属イオン用バイオ吸着剤。

2. 窒素含量が4～15%の範囲およびリン含量が6～15%の範囲にある請求項1記載のバイオ吸着剤。
3. 粒子が球状である、請求項1または2記載のバイオ

吸着剤。

4. 穀物の粒が小麦の粒、大麦の粒、エンバクの粒、ライムギの粒、小麦属の穀物の粒、キビの粒、トウモロコシの粒およびコメの粒の群から選択されている、請求項1から3までのいずれか1項記載のバイオ吸着剤。
5. 穀物製粉残分を50～200℃で1～20時間の間、請求項1で定義された一般式Iの化合物および酸で処理し、引き続き分離することを特徴とする、請求項1から4までのいずれか1項記載のバイオ吸着剤の製法。
6. 懸濁液中の穀物製粉残分を水溶液および／または有機溶剤中で攪拌し、100～200℃で0.5～8時間の間処理する、請求項5記載の製法。

7. 処理を140～160℃で実施する、請求項6記載の製法。
8. 穀物製粉残分を一般式Iの化合物と共に、水性溶剤および／または有機溶剤中で分散、練り状物とし、この練り状物を温度60～100℃で2～20時間放置し、引き続き穀物製粉残分の変性を温度120～200℃で1～10時間の間行う、請求項5から7までのいずれか1項記載の製法。
9. この練り状物を温度70～80℃で4～15時間放置し、かつ変性を140～160℃で2～5時間実施する請求項8記載の製法。
10. 酸対一般式Iの化合物の質量比を0.1：2～0.1：20に調節する、請求項5から9までのいずれか1項記載の製法。
11. 質量比を1：2～1：6に調節する、請求項10記載の製法。
12. 処理の際にポリホスフェートもしくはそのアルカリ金属塩の1つを添加する、請求項5から11までのいずれか1項記載の製法。

【発明の詳細な説明】**金属イオン用バイオ吸着剤およびその製法**

本発明は食料品産業の残留物からの金属イオン結合用の新規バイオ吸着剤およびその製法およびその適用に関する。

生物学的な天然由来の材料への重金属イオンのバイオ吸着、これはバイオ吸着剤ともいう、はその容易でかつ安価な入手可能性、簡単な変性可能性、金属イオンに対する部分的に高い結合能、およびそのバイオ分解性のために、実用上著しく興味を持たれている。このバイオマスは例えば大規模な発酵における副生成物として、もしくは残留物質または廃棄物質として、大洋中の金属結合性藻類の形で、並びに農業、林業、製糸業および食料品産業において生じる。従来の合成ポリマーまたは無機材料でのイオン交換体クロマトグラフィーの代わりに、多量かつ安価に供給されるバイオマスを金属を固定するバイオ吸着剤として使用することは、環境から重金属を除去するための魅力のある選択的な方法である。

大規模な発酵の産業的な工程において生じるバイオマスは、幾つかの場合には、非常に高い金属結合能を示す。例えば幾つかの菌の場合、そのバイオマスの25%まで、および一定の海洋由来の褐色海藻において

はそのバイオマスの30%まで、有することができる(Biotechnol. Prog. 1995, 11 235-250)。一般に、そのような高い結合能は常にあるわけではない。しかしながら、産業上得られる微生物バイオマスおよび収穫により得られる海洋のバイオマスは重金属イオン結合性バイオ吸着剤の製造のための出発物質としては非常に安価であるので、このバイオマスを化学的に変性することにより著しく効果のあるバイオ吸着剤が製造される。

林業および製紙産業の、炭水化物含有原料並びに副生成物もしくは残留物質または廃棄物質は同様に金属イオンのための潜在的なバイオ吸着剤と見なされる。更に、この炭水化物含有バイオマスは、効果的なバイオ吸着を達成するために、微生物由来をベースとするバイオ吸着剤よりも更に多く化学的に変性されなければならない。この変性反応は、このバイオ吸着剤がすでに天然に有してはいるが、非常に低いイオン交換能を高めるように行う。この上昇した結合能は特に、林

業および製紙産業からの炭水化物含有バイオマス中にリン酸基を導入することにより達せられる。異なるホスホリル化剤を用いるホスホリル化によりリン酸基は、例えばセルロース（FA-A-2206977）、リグノセルロース（WO93/11196）、木材の残り（JP90-122269）、木くず（JP87-267663）、紙パルプ（JP86-23454

3）およびデンプン（JP92-308078）中に、共有結合する。しかしながら、このバイオ吸着剤およびその製法は従来工業的に使用されていない。

海洋および微生物からのバイオ吸着剤および林業および製紙産業からのバイオ吸着剤に比較して、農業および食品産業の残留物質および廃棄物質に関しての金属イオンのバイオ吸着の可能性は従来あまり調査されていないか、またはそのような再生原料の金属結合性バイオ吸着剤のための化学的変性および金属イオン吸着のためのその工業的適用に関して全く考慮されなかった。

従って、本発明の課題は金属イオン用の新規バイオ吸着剤および生物学的天然物質を基礎とするその製法を提案する。

この課題は、バイオ吸着剤に関しては請求項1の特徴部により、その製法に関しては請求項6に記載された特徴部により解決する。

従属請求項は更なる有利な実施形を示している。

本発明によるバイオ吸着剤の基礎は穀物製粉残分である。この残分は穀物から穀粉を取り出す際に得られ、これは穀粉を製造する際に穀物ミル中に非常に多量に生じるが、従来その高い炭水化物含量並びに約1～3%の窒素含量、2%を下回るリン含量および0.2%を下回る硫黄含量、のために飼料としては使用されるが、これに対して有価材料のために、例えば金属イ

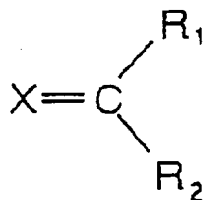
オン結合用のバイオ吸着剤を得るために使用されない。全ての穀物種の、例えば小麦、大麦、エンバク、ライムギ、小麦属の穀物（triticale）、キビ、並びにトウモロコシおよびコメの、穀物製粉残分を本発明によるバイオ吸着剤の製造のために使用することができる。

穀物製粉残分自体は、非常に僅かではあるが、乾燥材料1g当たり0.2ミリ

当量を下回る金属結合能を有する。穀物製粉残分のバイオ吸着剤としての利点を完全に利用するために、金属イオンに対するより高い結合能を達成するために、できるだけ簡単でかつ安価な方法でこれを変性することが必要である。

金属イオン結合のためのバイオ吸着剤は、水性系および／または有機溶剤中に不溶性の、有利に球状の、穀物製粉残分の粒子、粉末成分を除いた穀物粒子の残分、からなり、その元素組成が炭素、水素、酸素、窒素、硫黄およびリンからなり、この際穀物製粉残分を、バイオ吸着剤の窒素含量が0～20%（有利に4～15%）、バイオ吸着剤のリン含量が0～20%（有利に6～15%）およびバイオ吸着剤の硫黄含量が0～8%であるように、変性する。

本発明においては、穀物製粉残分の変性は穀物製粉残分を、有利に一般式Ⅰの炭酸誘導体またはチオン炭酸誘導体またはこれらの混合物：



と、有機溶剤または水性溶剤中でまたはこれらの混合溶液中で、温度50℃～200℃で酸の存在下に、場合により酸の存在なしに、反応させることにより達せられる。

一般式Ⅰの化合物中で、

XはO、S、NH；

R₁はNH₂、NH-NH₂；および

R₂はNH₂、NH-NH₂、NH-CO-NH₂、N(CH₃)-CH₂-COOH、NH-(CH₂)₃-CH(NH₂)-COOHを表す。

更に本発明は、生物学的天然物質を基礎とする金属イオン用バイオ吸着剤の製法に関し、この方法においては穀物製粉残分を前記一般式Ⅰの化合物で処理し、引き続き分離する。その際、穀物残分の処理は有利に酸の存在下に行う。一般式Ⅰの化合物での処理時間は、その際温度50～200℃で1～20時間の範囲で

あってよい。

その際、この変性は有機溶剤中、水性溶剤中またはこれらの混合溶剤中で行う。

。

有機溶剤としては、高沸点非プロトン溶剤、有利にジメチルホルムアミドまたはジメチルスルホキシド、

を使用し、かつ水性溶剤としては純粋な蒸留水またはpH値5.0～8.0およびイオン濃度0.01～1モル/lの範囲の、付加的にポリホスフェートおよび／またはその塩を含有していてもよい、リン酸塩緩衝液、または前記有機溶剤および水性溶剤からなる混合溶剤を使用する。

酸としては、硫酸および／またはリン酸および／またはポリリン酸を使用する。

。

有利な製法は、穀物製粉残分を、炭酸誘導体、チオン炭酸誘導体またはこれらの混合物、および場合により酸を溶解して含有する溶剤中に懸濁させ、かつこの懸濁物を攪拌下に100℃～200℃、有利に140℃～160℃に加熱し、かつ選択した反応温度で0.5～8時間更に攪拌するか、または溶剤中に溶かした一般式Iの化合物および場合により酸とともに分散した練り状物系に加工する、ことを特徴とする。この練り状物を2～20時間、有利に4～15時間、温度60℃～100℃、有利に70℃～80℃に曝し、かつ引き続き、穀物製粉残分の変性は温度120℃～200℃、有利に140℃～160℃で、1時間～10時間、有利に2～5時間で終了し、この際何れの場合にも、加熱の時間は選択した温度に依存する。このインキュベーションは静的にまたは好適な装置により動揺して行う。

反応において使用すべき、反応成分の質量比は広い

範囲で自由に選択することができる。酸の、炭酸誘導体またはチオン炭酸誘導体またはこれらの混合物に対する質量比は0.1：2～0.1：20、有利に1：2～1：6に調節され、場合によりポリホスフェートまたはそのアルカリ塩0.1～5質量部、有利に0.5～2質量部を添加し、この際使用した溶剤および炭酸誘

導体および／またはチオン炭酸誘導体またはこれらの混合物からできるだけ濃縮した溶液を製造することが、有利である。

新規バイオ吸着剤の製法の一実施形においては、リン酸１質量部を炭酸誘導体および／またはチオン炭酸誘導体またはこれら両者の混合物６質量部と共に、ジメチルホルムアミド１００質量部中に、８０℃で溶かし、この溶液に穀物製粉残分１０質量部を加え、かつこの穀物製粉残分の変性を前記の確定条件の範囲内の選択した条件下に相応して実施する。

本発明によるバイオ吸着剤の製造のための特に有利な実施形は、リン酸１質量部および炭酸誘導体および／またはチオン炭酸誘導体またはこれら両者の混合物４質量部、場合により更に三リン酸ナトリウム０．５～２質量部を蒸留水３０質量部中に溶かすか、もしくは懸濁させ、この溶液に穀物製粉残分１５質量部をを添加し、これら成分の十分な混合により練り状コンパウンドを製造し、これを７５℃で１５時間保持し、前記の反応条件により穀物製粉残分の変性を終了する。

更に、本発明によるバイオ吸着剤の製法の実施形は、硫酸０．１質量部およびリン酸および炭酸誘導体および／またはチオン炭酸誘導体またはこれら二者の混合物からなる添加化合物２質量部、場合により更に三リン酸ナトリウム０．５～２質量部を、蒸留水２０質量部中に溶かすか、または懸濁させ、この溶液に穀物製粉残分１質量部を添加し、この混合物を十分に混和した練り状コンパウンドに加工し、これを前記のように処理する、ことよりなる。

この製法の結果において、非常に高い金属イオン結合能を有するバイオ吸着剤が得られる。その典型的な交換能は乾燥バイオ吸着剤１グラム当たり、３～６ミリ当量の範囲である。反応成分の濃度、溶剤、反応温度および反応時間を変えることにより、必要により前記のものより低い交換能を有するバイオ吸着剤も製造することができる。

反応混合物の処理は、懸濁液から溶剤を分離し、残留した固体を水、希塩酸および蒸留水で洗浄し、次いで１００℃で乾燥する、という方法で行う。以前の分散系の固体を水中に懸濁させ、かつ同様に水、希塩酸および蒸留水で洗浄し、かつ乾燥する。

本発明による穀物製粉残分をベースとするバイオ吸着剤は、金属イオン、特に重金属のイオンおよび放射性核種のイオンの吸着のために非常に有利に使用することができる。本発明による吸着剤は未変性穀物製粉

残分よりこれらのイオンの著しく高められた結合能を有する。金属イオンの吸着は、バッチ法でもカラム法でも可能である。バッチ法においては、バイオ吸着剤をpH値4～8、有利に4.5～7.0を有するべき金属含有溶液中に導入し、かつ懸濁液を0.3分～8時間、有利に0.5～3時間攪拌する。その際、金属イオンはバイオ吸着剤に結合する。カラム法においては、吸着剤をクロマトグラフィーカラムに充填し、カラム内容物をバッチ法において記載したと同じpH値とし、同じpH値を有する金属含有溶液をカラムを介して連続的に導入する。この際、金属イオンは同様に吸着剤に結合し、かつ相応するカラム内容物の寸法および重金属の金属含有溶液に従って、法定基準値に相当して精製された水がこのカラムから流出する。引き続き、金属含有バイオ吸着剤を希酸で再生し、金属イオン結合のために再使用に供給する。

本発明によるバイオ吸着剤の特別な利点は、食品産業において生じる残留物質および廃棄物質をバイオ吸着剤として使用することができるという点にある。特に、穀物ミル中に残留物として生じる穀物製粉残分、これは穀粉成分を除去した穀粒残分を意味する、は重要である。この穀物製粉残分がバイオ吸着剤の製造のために特に好適であるということにより、本発明は優れている。穀物製粉残分は水性および有機溶剤中に不溶性であり、pH値またはイオン濃度の変更において

はその容積を僅かに変化させるに過ぎない。更に、この穀物製粉残分は、親水性であり、従って水で良好に湿潤性であり、こうしてこの穀物製粉残分を水性媒体中で処理することは全く制限なしに好適である。この物理的特性のために、この残分はそのバイオ有機特性にもかかわらず、貫流クロマトグラフィーのためのカラム中で金属イオン吸着の連続的使用のために好適である。

本発明方法により得られたバイオ吸着剤は、未変性穀物製粉残分、または海洋または微生物由来のバイオ吸着剤に比べて、金属イオン、特に重金属イオンおよ

び放射性核種のイオンに対して著しく改良された結合能を示す。標準化された製法のために、本発明によるバイオ吸着剤は金属イオンに対して再現性のある結合速度を示し、このことは海藻および微生物においては達せられなかったことである。この場合には金属結合速度は本質的にその成長条件に依存する。本発明によるバイオ吸着剤は一価の金属イオンでも多価の金属イオンでも結合し、かつ重金属イオンおよび核種に対するその結合能においては、有機または無機の由来の従来の吸着剤に比べて優れている。

本発明による、バイオ吸着剤製造に必要な穀物製粉残分は、簡単に入手可能であり、穀物製粉の残りの物質として安価であり、かつ安価な化学薬品で簡単に変性可能である。

本発明による製法は、多くの場合毒性であり、かつ環境を汚染する、非プロトン性の有機溶剤を使用することなく、実施することもできる。金属負荷バイオ吸着剤は希塩酸で容易に再生可能であり、引き続き金属吸着のために再利用することができる。廃棄物処理法として使用不可能になった、またはもはや完全な再生不可能なバイオ吸着剤は、その生物有機的性質によりこの材料を有利に燃焼することが考慮され、こうして非常に僅かな容量の無機材料が残分として残るに過ぎない。特別に問題を有する金属イオン、例えば放射性核種での負荷の後、その廃棄処理は合成有機ポリマーまたは無機吸着剤をベースにした従来の放射性核種のための吸着剤に比較して、著しく簡単である。本発明によるバイオ吸着剤は更に生物学的に分解可能であり、こうして放射性核種の結合およびそれに伴う放射性核種の除去、例えば放射性核種で負荷されたバイオ吸着剤のメタンの獲得下での嫌氣的発酵または肥料化による環境からの除去の後、著しく僅かな特別な廃棄物が生じる。

再生原料、有利に穀物製粉残分、からの金属イオン吸着用バイオ吸着剤を、下水から、土壌、泥状物、産業残留物および一般の廃棄物からの水溶液および抽出液から、並びにエネルギー生産、物質変換、一般および農業事業における工程水および廃水から、金属イオンを除去するために使用することができる。

本発明を以下の6実施例により詳細に説明する。

実施例 1

リン酸尿素 4 g および濃硫酸 1 ml をジメチルホルムアミド 100 ml 中に 60°C で溶かし、この溶液に乾燥した穀物製粉残分 10 g を添加する。攪拌下に、この懸濁液をゆっくりと 145°C に加熱し、この温度で 3 時間更に攪拌する。固体の材料を濾別し、水、0.1 n 塩酸、蒸留水で洗浄し、かつ 100°C で乾燥する。

このバイオ吸着剤は窒素含量 3.85%、硫黄含量 0.32% およびリン含量 3.15% を有する。乾燥バイオ吸着剤 1 g を蒸留水 25 ml 中に懸濁させ、クロマトグラフィーカラム中に充填し、かつカラム内容物を pH 値 5.0 に調節する。同じ pH 値を有する硫酸銅溶液をカラムに通し、バイオ吸着剤の結合能を調べる。結合能はバイオ吸着剤 1 グラム当たり、Cu 46 mg である。

実施例 2

リン酸尿素 4 g および三リン酸ナトリウム 2 g からなる混合物を水 30 ml 中に 80°C で溶かし、穀物製粉残分 5 g を添加し、かつ十分な混合により練り状コンパウンドを製造する。これをまず 75°C で 15 時間、その後 150°C で 2 時間保持する。その後、この暗色コンパウンドを水 150 ml 中に取り込み、濾過し、かつ複数回水、0.1 n 塩酸および蒸留水で洗浄し

、かつ 100°C で乾燥する。

このバイオ吸着剤は窒素含量 3.64%、硫黄含量 0.22% およびリン含量 4.11% を有する。結合能は実施例 1 に記載したと同様にして測定する。結合能はバイオ吸着剤 1 グラム当たり Cu 52 mg もしくはバイオ吸着剤 1 グラム当たり Co 48 mg である。

実施例 3

チオ尿素 10 g および尿素 30 g をオルトリン酸 15 g と一緒に、ジメチルホルムアミド 50 ml 中に 75°C で溶かす。この溶液に穀物製粉残分 15 g を添加し、かつ十分な混合により練り状コンパウンドを製造する。これをまず 75°C で 15 時間、その後 150°C で 2 時間保持する。その後、この暗色コンパウンド

を水 150 ml 中に取り込み、濾過し、エタノール 100 ml および 0.01 n 水酸化ナトリウム水溶液 20 ml からなる溶剤混合液中に再懸濁させ、1 時間 80 °C で攪拌する。新たに濾過した後、固体を複数回水、0.1 n 塩酸および蒸留水で洗浄し、かつ 100 °C で乾燥する。このバイオ吸着剤は窒素含量 5.17 %、硫黄含量 2.85 % およびリン含量 7.55 % を有する。結合能は実施例 1 に記載したと同様にして測定する。結合能はバイオ吸着剤 1 グラム当たり Cu 75 mg もしくはバイオ吸着剤 1 グラム当たり Pb 210 mg である。

実施例 4

尿素 30 g およびオルトリン酸 15 g を水 30 ml 中に 75 °C で溶かす。この溶液に穀物製粉残分 15 g を添加し、かつ十分な混合により練り状コンパウンドを製造する。これをまず 75 °C で 15 時間、その後 150 °C で 2 時間保持する。その後、この暗色コンパウンドを水 150 ml 中に取り込み、濾過し、水、0.1 n 塩酸および蒸留水で複数回洗浄し、100 °C で乾燥する。このバイオ吸着剤は窒素含量 8.19 %、硫黄含量 0.38 % およびリン含量 14.02 % を有する。結合能は実施例 1 に記載したと同様にして測定する。結合能はバイオ吸着剤 1 グラム当たり、

Cu 145 mg、Ag 245 mg、Ni 165 mg、Co 178 mg、Cr 122 mg、Mo 117 mg、Zn 150 mg、Mn 132 mg、Pb 385 mg、Hg 324 mg、Cd 275 mg、U 436 mg、Cs 365 mg である。

実施例 5

セミカルバジド塩酸塩 20 g およびポリリン酸 10 g を水 30 ml 中に 80 °C で溶かす。まだ暖かい溶液に穀物製粉残分 10 g を添加し、かつ良好な混合により練り状コンパウンドを製造する。これをまず 75 °C で 15 時間、その後 150 °C で 4 時間保持する。その後、この暗色コンパウンドを水 150 ml 中に取り込み、濾過し、水、0.1 n 塩酸および蒸留水で複数回洗浄し、100 °C で乾燥する。このバイオ吸着剤は窒

素含量 19.10 %、硫黄含量 0.18 % およびリン含量 13.86 % を有する。

結合能は実施例 1 に記載したと同様にして測定する。結合能はバイオ吸着剤 1 グラム当たり、

Cu 85mg、Ag 110mg、Co 65mg、Hg 201mg、Cd 98mg
または U 197mg である。

実施例 6

炭酸水素アミノグアニジン 20g、三リン酸ナトリウム 2g およびオルトリン酸 10g を pH 値 7.0 の 0.1M リン酸緩衝液 30ml 中に溶かし、この溶液の pH 値を 2N 水酸化ナトリウム水溶液で再び pH 値 7.0 にする。この溶液に穀物製粉残分 15g を添加し、かつ良好な混合により練り状コンパウンドを製造する。これをまず 75℃ で 15 時間、その後 140℃ で 5 時間保持する。その後、この暗色コンパウンドを水 150ml 中に取り込み、濾過し、水、0.1N 塩酸および蒸留水で複数回洗浄し、100℃ で乾燥する。

このバイオ吸着剤は窒素含量 4.43%、硫黄含量 0.56% およびリン含量 4.81% を有する。結合能は実施例 1 に記載したと同様にして測定する。結合能はバイオ吸着剤 1 グラム当たり、

Cu 55mg、Zn 48mg、Pb 162mg、Cd 74mg または Hg 148mg である。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. Patent Application No.

PCT/EP 98/01827

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 6 B01J20/24 C02F1/28		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 6 B01J A62D C02F		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 95 02452 A (MANN) 26 January 1995 see claims 1-3,5,10	1-7
A	DE 42 39 749 A (H.U. MEISCH) 1 June 1994 see page 2, line 42 - line 60	6-12
A	DE 42 03 928 A (J. BUIL) 12 August 1993 see the whole document	
A	MARSHALL W E ET AL: "AGRICULTURAL BY-PRODUCTS AS METAL ADSORBENTS: SORPTION PROPERTIES AND RESISTANCE TO MECHANICAL ABRASION" JOURNAL OF CHEMICAL TECHNOLOGY AND BIOTECHNOLOGY (INTERNATIONAL JOURNAL OF BIOTECHNICAL AND CHEMICAL PROCESSES), vol. 66, no. 2, June 1996, pages 192-198, XP000625195	
-/-		
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "Z" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
10 August 1998		26/08/1998
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 LV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+31-70) 340-3016		Authorized officer Hilgenga, K

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. Patent Application No.
PCT/EP 98/01827

C. (Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	FR 2 205 805 A (M. ESCORBIAC) 31 May 1974 see claim 2 -----	
A	DE 196 03 786 A (DONG KOOK PHARMACEUTICAL CO.) 24 April 1997 see claims 1, 3 -----	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No.

PCT/EP 98/01827

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9502452 A	26-01-1995	RU 2062646 C	27-06-1996
		RU 2062647 C	27-06-1996
		AU 7458694 A	13-02-1995
		EP 0708683 A	01-05-1996
DE 4239749 A	01-06-1994	NONE	
DE 4203928 A	12-08-1993	NONE	
FR 2205805 A	31-05-1974	NONE	
DE 19603786 A	24-04-1997	AU 685336 B	15-01-1998
		AU 4098396 A	24-04-1997
		CA 2167337 A	21-04-1997
		CN 1148999 A	07-05-1997
		ES 2099039 A	01-05-1997
		FR 2740055 A	25-04-1997
		GB 2306493 A,8	07-05-1997
		IT T0960070 A	04-08-1997
		JP 9108568 A	28-04-1997
		NL 1002249 C	10-12-1997
		NL 1002249 A	22-04-1997

フロントページの続き

(72)発明者 ヘルヴィッヒ ブルンナー
ドイツ連邦共和国 シュツツトガルト ア
ン デア ベッテライヒエ 6

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☒ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.